

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-190637

(P2000-190637A)

(43)公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)
B 41 M 5/26		B 41 M 5/26	X 2H111
C 03 C 4/00		C 03 C 4/00	4G062
C 22 C 12/00		C 22 C 12/00	5D029
G 11 B 7/24	511	G 11 B 7/24	511

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 11 頁)

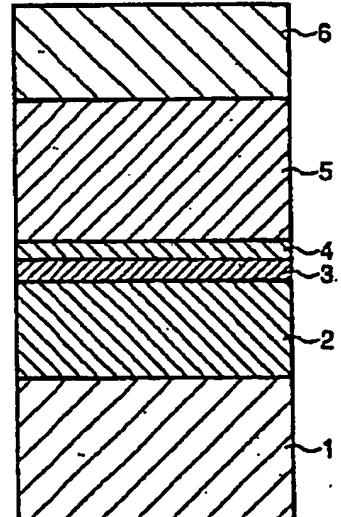
(21)出願番号	特願平10-372485	(71)出願人	000004329 日本ピクター株式会社 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地
(22)出願日	平成10年12月28日 (1998.12.28)	(72)発明者	中村 逸郎 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内
		(72)発明者	大嶋 克則 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内
		(72)発明者	坪 収 神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学的情報記録媒体

(57)【要約】

【課題】 多数回の記録消去を繰り返しても、記録消去動作が安定しており、特性の劣化、欠陥の発生がほとんどない良好な繰り返し記録特性が得られる構成の光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板1上に、第1誘電体層2、記録層3、第2誘電体層4、反射層5を順次積層してなり、光の照射により前記記録層3を構成する原子の配列が変化して情報の記録及び消去が行われる光学的情報記録媒体であって、前記記録層3は、Cu、Al、Te、Sbと、M (MはAg, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W, Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素)とを含有する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層を順次積層してなり、光の照射により前記記録層を構成する原子の配列が変化して情報の記録及び消去が行われる光学的情報記録媒体であって、前記記録層は、Cu、Al、Te、Sbと、M (MはAg, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W, Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素)とを含有することを特徴とする光学的情報記録媒体。

【請求項2】基板上に、Ag合金層、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層を順次積層してなり、光の照射により前記記録層を構成する原子の配列が変化して情報の記録及び消去が行われる光学的情報記録媒体であって、前記記録層は、Cu、Al、Te、Sbと、M (MはAg, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W, Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素)とを含有することを特徴とする光学的情報記録媒体。

【請求項3】前記記録層の組成は、 $(Cu_wAl_xTe_ySb_z)_{1-a}Ma$

但し、

$$0.01 \leq w \leq 0.15$$

$$0.01 \leq x \leq 0.10$$

$$0.20 \leq y \leq 0.35$$

$$0.40 \leq z \leq 0.65$$

$$0.001 \leq a \leq 0.05$$

$$w+x+y+z=1$$

(a: Mの原子比、w: Cuの原子比、x: Alの原子比、y: Teの原子比、z: Sbの原子比)の組成式を満たすことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の光学的情報記録媒体。

【請求項4】前記記録層の組成は、

$$3/7 \leq (y+z)/(w+x) \leq 19$$

$$1.5 \leq z/y \leq 2.5$$

(但し、w: Cuの原子比、x: Alの原子比、y: Teの原子比、z: Sbの原子比)の組成式を満たすことを特徴とする請求項1又は請求項3記載記録の光学的情報記録媒体。

【請求項5】前記Ag合金層の膜厚は、1~20nmであることを特徴とする請求項2又は請求項3記載の光学的情報記録媒体。

【請求項6】前記基板は、板厚0.6mm、グループピッチ0.74~1.48μmの空溝を有する透光性基板であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれに記載の光学的情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の照射により記録層を構成する原子の配列が変化して情報の記録および消去が行なわれる光学的情報記録媒体であって、特に書き換え特性および高密度記録に優れた光学的情報記録用媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザービームの照射による情報の記録、再生及び消去可能な光メモリー媒体の一つとして、結晶-非晶質間、あるいは結晶1-結晶2の2つの結晶相間の転移を利用する、いわゆる相変化型記録媒体がよく知られている。相変化形記録媒体は、Te、Se等のカルコゲンを主成分とし基板上に形成された記録層とこの記録層を両面から挟み込む2枚の透光性誘電体層とレーザービームの入射側(基板側)とは反対に設けた反射層と樹脂保護層から構成されている。この記録層の代表的な材料としては、ゲルマニウム・アンチモン・テルル系(GeSbTe系)、銀・インジウム・アンチモン・テルル系(AgInSbTe系)が良く知られている。

【0003】記録原理は次の通りである。成膜直後の記録層は非晶質(アモルファス)状態で反射率は低い。まずはじめに、レーザービームを照射して記録層を加热し、媒体全面を反射率の高い結晶状態にする。これを初期化という。初期化した媒体にレーザービームを局所的に照射して記録層を溶融、急冷し、アモルファス状態に相変化させる。相変化に伴い記録層の光学的性質(反射率、透過率、複屈折率等)が変化して、情報を記録する。再生は、弱いレーザ光を照射して結晶とアモルファスとの反射率差、または位相差を検出して行う。書き換えは、結晶化を引き起こす低エネルギーの消去パワーの上に重畠した記録ピークパワーを記録層に投入することにより消去過程を経ることなくすでに記録された記録マーク上にオーバーライトする。

【0004】さて、上述したGeSbTe系、AgInSbTe系材料を記録層に用いた相変化型記録媒体としては、次のものが知られている。即ち、特開平1-277338号公報には $(Sb_xTe_{1-x})_{1-y}Ma$ (ここで、原子比xは $0.4 \leq x < 0.7$ 、原子比yは $y \leq 0.4$)

40 2、MはAg、Al、As、Au、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Pb、Pt、Se、Si、Sn及びZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)で表される組成の合金からなる記録層を有する光記録媒体が提案されている。この媒体は、SbTe2元系に第3元素を添加することにより結晶化温度を高めて非晶質状態の安定性を向上させ、さらに消去の高速化を図っている。しかし、この公報には4元系以上の多元系媒体の具体的な実施例は記載されていない。また、1ビームオーバーライト時の書き換性能は示されておらず、書き込み消去の繰り返し回数も1000回と書き換媒体としての特性が不十分である。

分である。

【0005】また、本発明者等は、光記録材料の欠点を見事に解決する新材料として、AlTeSb系ならびにこれにI族のAu、Ag、Cuを加えた系の記録材料を見いだし特開平2-150384号公報に開示してきた。この開示技術により、極めて優れた性能を有する相変化形光ディスクを獲得できることは、既に明らかであったが、製造マージン特に膜厚管理を考えると、さらなる改良が必要となった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】(1) 繰返しオーバーライト記録による記録再生特性の劣化があった。即ち、従来のGeSbTe系材料では、記録、消去あるいは書換の繰返しにより、記録時に溶融した記録膜材料がピームの移動に伴って一緒に移動し、再生出力が減少するといった問題があった。

(2) 書換え可能なDVD-RAM相当の転送速度ならびに高い記録密度の実現が困難であった。特に所定の記録ストラテジに対応した1ピームオーバーライト時の書換性能向上を赤色レーザ波長域で達成できなかった。

(3) 記録感度が低いと記録、消去に要する光の照射パワーが大きく、光ヘッドの半導体レーザに高出力のものが必要になり装置コストが高い。また、媒体の場合、光の照射パワーが不足し高速回転では記録が困難になるなどの問題があった。

(4) 高い記録密度で良好な記録再生特性を得るには0.6以上の変調度が必要であるが、高密度化に伴い変調度を向上させることは困難であった。

【0007】そこで、このような課題を解決するためには、本発明はなされたものであり、基板上に、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層を順次積層するか、あるいは、基板上に、Ag合金層、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層を順次積層してなり、光の照射により前記記録層を構成する原子の配列が変化して情報の記録及び消去が行われる光学的情報記録媒体であって、記録層は、Cu、Al、Te、Sbと、M(MはAg、Au、Co、Ni、Ti、V、Mo、Mn、Pt、Si、Cd、Zn、Nb、Fe、Pb、Ta、Hf、Cs、Ga、Pd、Bi、Sn、In、W、Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素)とを含有することを特徴とする光学的情報記録媒体。

【0008】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するために、本発明は、次の(1)～(6)の構成を有する光情報記録媒体を提供する。

【0009】(1) 基板上に、第1誘電体層、記録

層、第2誘電体層、反射層を順次積層してなり、光の照射により前記記録層を構成する原子の配列が変化して情報の記録及び消去が行われる光学的情報記録媒体であって、前記記録層は、Cu、Al、Te、Sbと、M(MはAg、Au、Co、Ni、Ti、V、Mo、Mn、Pt、Si、Cd、Zn、Nb、Fe、Pb、Ta、Hf、Cs、Ga、Pd、Bi、Sn、In、W、Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素)とを含有することを特徴とする光学的情報記録媒体。

10 (2) 基板上に、Ag合金層、第1誘電体層、記録層、第2誘電体層、反射層を順次積層してなり、光の照射により前記記録層を構成する原子の配列が変化して情報の記録及び消去が行われる光学的情報記録媒体であって、前記記録層は、Cu、Al、Te、Sbと、M(MはAg、Au、Co、Ni、Ti、V、Mo、Mn、Pt、Si、Cd、Zn、Nb、Fe、Pb、Ta、Hf、Cs、Ga、Pd、Bi、Sn、In、W、Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素)とを含有することを特徴とする光学的情報記録媒体。前記記録層の組成は、 $(Cu, Al, Te, Sb)_{1-a} Ma$

但し、

$$0.01 \leq w \leq 0.15$$

$$0.01 \leq x \leq 0.10$$

$$0.20 \leq y \leq 0.35$$

$$0.40 \leq z \leq 0.65$$

$$0.001 \leq a \leq 0.05$$

$$w + x + y + z = 1$$

(a: Mの原子比、w: Cuの原子比、x: Alの原子比、y: Teの原子比、z: Sbの原子比)の組成式を満たすものであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の光学的情報記録媒体。

(4) 前記記録層の組成は、

$$3/7 \leq (y+z) / (w+x) \leq 19$$

$$1.5 \leq z / y \leq 2.5$$

(但し、w: Cuの原子比、x: Alの原子比、y: Teの原子比、z: Sbの原子比)の組成式を満たすものであることを特徴とする請求項1又は請求項3記載の光学的情報記録媒体。

(5) 前記Ag合金層の膜厚は、1～20nmであることを特徴とする請求項2又は請求項3記載の光学的情報記録媒体。

(6) 前記基板は、板厚0.6mm、グループピッチ0.74～1.48μmの空溝を有する透光性基板であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の光学的情報記録媒体。

【0010】

【発明の実施の態様】以下、本発明の光情報記録媒体を、【実施例1】、【実施例2】の順に詳細に説明する。

50 【0011】【実施例1】本発明の光情報記録媒体は、

基板上に記録層を有し、光の照射により原子の配列が変化して情報の記録および消去が行われる光情報記録媒体であって、記録層が少なくとも銅Cu、アルミニウムAl、テルルTe、アンチモンSb、およびM (MはAg, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W, Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素である) からなることを特徴とする光学的情報記録媒体である。また、前記記録層の組成は、 $(Cu, Al, Te, Sb)_1-aM_a$ 。ただし、 $0.01 \leq w \leq 0.15$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.35$ 、 $0.40 \leq z \leq 0.65$ 、 $0.001 \leq a \leq 0.05$ 、 $w+x+y+z=1$ である。また、本発明の光情報記録媒体は、基板上に少なくとも誘電体層、記録層、誘電体層、反射層をこの順に積層してなる光学的情報記録媒体であって、前記記録層の組成は、組成式 $3/7 \leq (y+z)/(w+x) \leq 1.5$ 、 $1.5 \leq z/y \leq 2.5$ を満たすものである。また、前記基板は板厚0.6mm、グリーブピッチ0.74~1.48μmのプリグルーブ(空溝)を有する透光性基板である。

【0012】本発明の記録材料は、結晶状態と非晶状態の少なくとも2つの状態をとり得る少なくとも銅Cu、アルミニウムAl、テルルTe、アンチモンSb、およびM (MはAg, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W, Zrからなる群から選択された少なくとも一つの元素である) からなる相変化型光記録材料である。消去状態である結晶状態において、銅Cu、アルミニウムAl、テルルTe、アンチモンSbのうちの単体の結晶相あるいは2元素以上の組み合わせで構成される結晶相を形成するものである。結晶状態が单一相であるとは限らず、2相以上の結晶相が混在していてもよい。記録状態である非晶質状態において、X線回折パターンは示さないが局部的には短距離秩序を有していてもよく、規則的な電子線回折パターンを示す場合もある。

【0013】また、本発明の記録層は、記録、消去、あるいは、オーバーライトによる書換を繰り返しても、従来の記録層に比べ優れた操作耐久性と高密度記録が得られる。さらに、従来の記録層に比べ高い変調度が得られるため、高密度記録再生時のジッタが抑制され高性能である。記録材料として銅Cu、アルミニウムAl、テルルTe、アンチモンSbを主成分とし、添加元素としてAg, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W, Zrの群から選ばれる少なくとも1種以上の元素を合計で0.01原子%以上5原子%未満含有することもできる。

【0014】とりわけ、繰り返しオーバーライト性能に

優れていることから、記録層の膜厚方向の平均組成が下記の組成式で表される組成であることが好ましい。

組成式 $(Cu, Al, Te, Sb)_1-aM_a$

$0.01 \leq w \leq 0.15$

$0.01 \leq x \leq 0.10$

$0.20 \leq y \leq 0.35$

$0.40 \leq z \leq 0.65$

$0.001 \leq a \leq 0.05$

$w+x+y+z=1$

10 ここで、Cuは銅、Alはアルミニウム、Teはテルル、Sbはアンチモンを表し、w, x, y, z, a及び数字は、各元素の原子の数の比(各元素のモル比)を表す。

【0015】さらに、高い変調度が得られ高密度記録再生性能に優れていることから、記録層の膜厚方向の平均組成が下記の組成式で表される組成であることが好ましい。

$3/7 \leq (y+z)/(w+x) \leq 1.9$

$1.5 \leq z/y \leq 2.5$

20 【0016】アンチモンSbの含有量が記録層の結晶化速度を強く支配しており、Sb量の増加とともに結晶化速度が速くなり、転送速度を高速にすることができる。加えて、Sbを成分に含むTe系合金であるため、耐酸化性にも優れている。しかし、Sb量が過剰であると繰り返しオーバーライト性能が低下し、さらにSb量が過剰であると成膜直後から結晶状態となり、高反射率を呈するようになる。Cu, AlならびにTeの含有量については、過剰であると記録感度が低下し、非晶質から結晶へ変化し再び非晶質に戻るような可逆的な変化を示さなくなり、ついには非晶質から結晶への不可逆的な相変化を示さなくなる。

【0017】本発明の光記録媒体の代表的な層構成は、(ア)透明基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層の積層体あるいは、(イ)透明基板/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/反射層の積層体からなる(ここでレーザ光は基板下面側から入射する)図1参照。但し本発明の光記録媒体の構成はこれに限定するものではない。反射層上に本発明の効果を損なわない範囲でSiO₂、SiO₃、ZnO、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、

40 In₂O₃、MgO、ZrO₂等の金属酸化物、Si₃N₄、AlN、TiN、BN、ZrN、GeNなどの窒化物、ZnS、In₂S₃、TaS₄等の硫化物、SiC、TaC、B₄C、WC、TiC、ZrCなどの炭化物などの保護層や紫外線硬化樹脂などの樹脂層、他の基板と張り合わせるための接着剤層などを設けてよい。記録感度を重視する用途には、反射層を設けない(ア)の構成が好ましく、高記録密度で記録する場合、あるいは、記録の操作耐久性を重視する用途では(イ)の反射層を設けた構成が好ましい。

50 【0018】図1は本発明の光記録媒体の実施例1の断

面構造を説明するための図である。本発明の光記録媒体の具体的な実施例である光ディスクDは、図1に示すように、基板1上に、第1誘電体層2、記録層3、第2誘電体層4、反射層5、保護層6が順次積層されてなるものである。

【0019】本発明の誘電体層（第1、第2誘電体層2、4）は、記録時に基板、記録層などが熱によって変形し記録特性が劣化することを防止するなど、基板、記録層を熱から保護する効果、光学的な干渉効果により、再生時の信号コントラストを改善する効果がある。さらに、記録層の結晶化を促進して、消去率を向上する効果もある。この誘電体層としては、ZnS、SiO₂、塗化シリコン、酸化アルミニウムなどの無機薄膜がある。特にSi、Ge、Al、Ti、Zr、Taなどの金属あるいは半導体の酸化物の薄膜、Si、Ge、Alなどの金属あるいは半導体の塗化物の薄膜、Ti、Zr、Hf、Siなどの金属あるいは半導体の炭化物の薄膜、ZnS、In₂S₃、TaS₄、GeS₂等の金属あるいは半導体の硫化物の薄膜、及びこれらの化合物の2種類以上の混合物の膜が、耐熱性が高く、化学的に安定なことから好ましい。さらに、記録層への誘電体層を構成する原子の拡散がないものが好ましい。これらの酸化物、硫化物、塗化物、炭化物は必ずしも化学量論的組成をとる必要はなく、屈折率等の制御のために組成を制御したり、混合して用いることも有効である。また、これらにMgF₂などのフッ化物を混合したものも、膜の残留応力が小さいことから好ましい。特にZnSとSiO₂の混合膜は、記録、消去の繰り返しによっても、記録感度、C/N、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。

【0020】前記した第1および第2誘電体層2、4の厚さは、およそ10～500nmである。第1誘電体層2は、基板1や記録層3から剥離し難く、クラックなどの欠陥が生じ難いことから、80～300nmが好ましい。また第2誘電体層4は、C/N、消去率などの記録特性、安定に多数回の書換が可能なことから10～50nmが好ましい。第1誘電体層2と第2誘電体層4は、同一ではなく異なる化合物から構成されてもよい。

【0021】本発明の記録層（記録層3）の厚さとしては、特に限定するものではないが10～100nmである。特に記録、消去感度が高く、多数回の記録消去が可能であることから10nm以上40nm以下とすることが好ましい。

【0022】本発明の反射層（反射層5）の材質としては、光反射性を有するAl、Au、Agなどの金属、及びこれらを主成分とし、Tiなどの添加元素を含む合金及びAl、Au、Agなどの金属にAl、Siなどの金属塗化物、金属酸化物、金属カルコゲン化物などの金属化合物を混合したものなどがあげられる。Al、Au、Agなどの金属、及びこれらを主成分とする合金は、光

反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから好ましい。前述の合金の例として、AlにSi、Mg、Cu、Pd、Ti、Cr、Hf、Ta、Nb、Mn、Pd、Zrなどの少なくとも1種の元素を合計で5原子%以下、1原子%以上えたもの、あるいは、AuにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で20原子%以下1原子%以上えたものなどがある。とりわけ、耐腐食性が良好でかつ繰り返し性能がのびることから、反射層を添加元素を合計で

10 0.5原子%以上3原子%未満含む、Al-Cr合金、Al-Ti合金、Al-Ta合金、Al-Zr合金、Al-Ti-Cr合金、Al-Si-Mn合金のいずれかのAlを主成分とする合金で構成することが好ましい。

【0023】反射層の厚さとしては、おおむね10nm以上300nm以下である。特に、記録感度が高く、高速でシングルビーム・オーバーライトが可能であり、かつ消去率が大きく消去特性が良好であることから、次のごとく、光記録媒体の主要部を構成することが好ましい。

20 【0024】本発明の基板（基板1）の材料としては、透明な各種の合成樹脂、透明ガラスなどが使用できる。ほこり、基板の傷などの影響をさけるために、透明基板を用い、集束した光ビームで基板側から記録を行なうことが好ましく、この様な透明基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。特に、光学的複屈折が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂が好ましい。さらに記録密度を向上するため、基板

30 上に積層媒体を設け極薄い板厚の透光性基板を通して、いわゆる表読みを行ってもよく、この場合にはレーザ光は基板を通過しないので不透明な基板を用いることが可能となる。

【0025】基板の厚さは特に限定するものではないが、0.01mm～5mmが実用的である。0.01mm未満では、基板側から集束した光ビームで記録する場合でも、ごみの影響を受け易くなり、5mm以上では、対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射光ビームスポットサイズが大きくなるため、記録密度をあげることが困難になる。基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、エアーサンドイッチ構造、エアーアインシメント構造、密着貼り合せ構造としてもよい。

【0026】本発明の光記録媒体（光ディスクD）の記録に用いる光源としては、レーザ光を用いることが好ましく、主に近赤外域の波長830nmから紫外域の30

0 nmの範囲にある。1次光を2次高調波発生素子(SHG素子)を用いて短波長化した光源を利用することもできる。

【0027】本発明の光記録媒体の記録は結晶状態の記録層にレーザ光パルスなどを照射してアモルファス(非晶状態)の記録マークを形成して行う。また、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録マークを形成してもよい。消去はレーザ光照射によって、アモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。実用的には、結晶化を引き起こす低エネルギーの消去パワーの上に重畠した記録ピークパワーを記録層に投入することにより消去過程を経ることなくすでに記録された記録マーク上にオーバーライトする。

【0028】このとき記録レーザパルスは、記録マーク長より短い複数のパルスに分割される。分割パルスパターンの例を図3に示す。8-16変調方式の3T(T:チャンネル周期)と6Tマークを記録する場合、分割パルスパターンは例えば図3に示すような波形とすることが好ましい。3T信号の場合には、1つのパルスにする場合もある。レーザパワーは、記録ピークパワーP1と消去パワーP2の少なくとも2倍で変調される。さらに分割された記録パルス間のレーザパワーP3や最終パルス後の冷却パワーP4を追加して4値で変調されることもある。

【0029】レーザパワーP3は消去パワーの1/2より小さく、ゼロでないレーザパワー(P3)とすると良い。但し、フォーカスサーボやトラッキングサーボが掛かることが必要なので、少なくともレーザパワーP3は再生パワーより(通常0.3~1mW)大きいことが好ましい。通常、レーザパワーP3は0.2mW以上とされる。

【0030】このようにすることにより溶融後の記録マークの再結晶化を防ぐことができ、記録パワーマージンも広がる。分割したパルス間のレーザパワーP3が消去パワーP2の1/2より大きくなるとこの効果は小さくなる。分割法は、例えば8-16変調方式の6Tマークを記録する場合、4~6個のパルスに分割すると良い。マークの先端部は温度が上がりにくいため、先頭の分割パルスを他の分割パルスより2~4倍長くすると良い場合もある。

【0031】図3において、分割パルスのパルス長T1と分割パルス間の間隔T2は、T1+T2=Tとするのが良い。また、T1はT2より短いほうがより効果的に記録マークの再結晶化を防ぐことが出来る。すなわち、T1≤T2とすると良い場合がある。但し、T1は0.1Tより大きいことが必要である。0.1T以下では先に記録された非晶質マークの消去が出来なくなる。

【0032】次に、前述した構成の本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。反射層、記録層、誘電体層

などを基板上に形成する方法としては、公知の真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法(抵抗加熱型や電子ビーム型)、イオンプレーティング法、スパッタリング法(直流や交流スパッタリング、反応性スパッタリング)などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。スパッタ法では、例えば、記録材料と添加材料を各々のターゲットを同時にスパッタすることにより容易に混合状態の記録層を形成することができる。成膜前の真空度は、

10 1×10⁻⁴Pa以下にするのが好ましい。真空槽内で複数の基板を同時に成膜するバッチ式や基板を1枚ずつ処理する枚葉式成膜装置を使うことが好ましい。形成する反射層、記録層、誘電体層などの厚さの制御は、スパッタ電源の投入パワーと時間を制御したり、水晶振動型膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0033】反射層、記録層、誘電体層などの形成は、基板を固定したまま、あるいは移動、回転した状態のどちらでもよい。膜厚の面内の均一性に優れることから、20 基板を自転させることが好ましく、さらに公転を組合わせることが、より好ましい。必要に応じて基板の冷却を行うと反り量を減少することができる。

【0034】次に、実施例1のさらなる具体例につき、【具体例1】~【具体例3】について説明するが、本発明はこの具体例に限定されるものではない。この具体例では、波長635nmのレーザダイオード、NA=0.60の光学レンズを搭載したパルスティック社製光ディスクドライブテスト(DDU1000)を用いて記録(1ビーム・オーバーライト)を行った。再生光パワーPr

30 は1.0mWで線速によらず一定とした。

【0035】【具体例1】線速度6.0m/sで8-16変調ランダムパターンによる評価を行なった。クロック周期Tは、34.2ナノ秒(ns)である。再生信号の振幅の中心でスライスし、クロック・トゥー・データ・ジッタclock to data jitterを測定した。マークの検出にはタイムインターバルアナライザ(横河電機社製、TA320)を用いた。媒体は、直径120mm、板厚0.6mmのポリカーボネート樹脂基板上に形成した。基板はDVD-RAM規格に基づき物理フォーマットがされている。トラックピッチが0.74μm(グループピッチ1.48μm)のランド・グループ方式で記録を行った。溝深さは65nmでグループ幅とランド幅の比は、およそ4.6:5.4であった。

【0036】基板1を毎分60回転で遊星回転させながら、スパッタ法により、第1誘電体層2、記録層3、第2誘電体層4、反射層5の順に真空成膜を行った。まず、真空チャンバー内を6×10⁻⁵Paまで排気した後、1.6×10⁻¹PaのArガスを導入した。SiO₂を20mol 1%添加したZnSを高周波マグнетロンスパッタ法により基板1上に膜厚100nmの第1誘電

体層2を形成した。続いて、Cu、Al、Te、Sb、Crからなる5元素單一ターゲット（直径2インチ、厚さ3mm）を直流電源でスパッタして記録層3を形成した。組成Cu_{0.15}Al_{0.12}Te_{0.12}Sb_{0.61}Cr_{0.003}の膜厚22nmの記録層3を形成した。組成分析は同様の記録層3を別に100nmの厚さでシリコン基板上に形成し、これをICP発光分析法により分析した。さらに第1誘電体層2と同様の材質の第2誘電体層4を20nm形成し、この上にAl、Crからなる2元素單一ターゲットを直流スパッタ法にて、組成Al_{0.97}Cr_{0.03}の厚さ150nmの反射層5を形成した。

【0037】この光ディスクDを真空容器より取り出した後、反射層5上にアクリル系紫外線硬化樹脂（住友化学製XR11）をスピンドルコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚10μmの樹脂層である保護層6を形成し、本発明の光記録媒体を得た。さらにスクリーン印刷法を用いて遮光性紫外線硬化樹脂を保護層6上に塗布し、同様に形成した光ディスクDを貼り合わせ加圧して両面ディスクを作製した。

【0038】こうして作製した光ディスクDにレーザ光やフラッシュランプ等を照射して、記録層3を結晶化温度以上に加熱し初期化処理を行う。実用的には、特開平7-282475号公報に記載されているような初期化装置を用いる。スピンドルに光ディスクDを装着した後、大出力のレーザ光を照射して記録層3を加熱して高反射率の状態に変化させる。光ディスクDに照射されるレーザ光はトラック幅よりも大きなビーム径を有し、好ましくは半径方向に長く、光ディスクDを回転しながら複数のトラックを同時に初期化する。具体的には初期化レーザ光の波長は、830nm、照射ビームの形状は、*30

10

*トラック方向が2μmで半径方向が20μmの幅の広い形をしている。光ディスクDを線速度2m/sで回転させ、半径22.0mmから初期化を開始した。初期化レーザ光は、パワー76mWで半径外周方向に5μm/回転の速度で移動させ、半径58.0mmで初期化を終了した。

【0039】基板1側から相変化記録層3の案内溝であるグループ部に記録を行った。グループは、レーザ光の入射方向からみて凸状になっている。記録の条件は、DVD-RAMの規格にあるストラテジを使い、ピークパワー9.0mW、消去パワー3.5mW、クリーニングパワー1.0mWである。再生信号のクロック・トゥ・データ・ジッタと最長信号である14Tの再生振幅I14を測定した。また、変調度は最長信号である14Tの再生信号振幅の最大値をI14Hとすると、I14/I14Hで表される。記録層3の物質が移動して膜厚が薄くなったり、不純物の拡散混入によりI14信号が減少することが知られている。繰り返しダイレクト・オーバー・ライトを行った時の結果を表1に示す。ジッタは、記録マーク始端（LE）と終端（TE）の二乗平均である。1000回書き換えた後は、出力も一定値を示し、記録層3の物質移動による出力の低下は認められない。ジッタと出力ともに20万回にわたって劣化が生じなかった。さらに、イニシャルにおいて高い変調度が得られ、繰り返しダイレクト・オーバー・ライト後も変調度の減少は極めて少なく、高い値が持続されている。本発明の光記録媒体が、良好な繰返記録耐久性と高い変調度を有していることが明らかになった。

【0040】

【表1】

書き換え回数（回）	平均ジッタ（%）	I14 (mV)	I14/I14H
イニシャル	10.3	945	0.72
200	10.3	943	0.72
1000	10.4	941	0.72
10000	12.7	940	0.71
50000	13.1	940	0.71
100000	12.7	936	0.70
160000	12.9	936	0.70
200000	12.9	936	0.70

【0041】【具体例2】記録層3の組成をCu_{0.10}Al_{0.07}Te_{0.22}Sb_{0.61}Cr_{0.002}とし、膜厚構成を第1誘電体層2を110nm、第2誘電体層4を20nm、反射層5を150nmにして、記録層3の膜厚を変化させたのは、前記した【具体例1】と同様にしてダイレクト・オーバーライト性能を調べた。線速度6m/sでは記録層3の膜厚dが24~27の範囲でダイレクト・オーバーライト可能であり、変調度は0.73。線速度3.5m/s、クロック周波数を14.6MHzに下げたところ、記録層3の膜厚Xが15~30nmの範囲でダイレクト・オーバーライト可能であった。***50

【0042】【具体例3】記録層3の組成をCu_{0.05}Al_{0.05}Te_{0.30}Sb_{0.60}Cr_{0.002}とし、膜厚構成を第1誘電体層2を200nm、記録層3を22nm、第2誘電体層4を10nm、反射層5を300nmにした以外は、前記した【具体例1】と同様にしてダイレクト・オーバーライト性能を調べた。使用した基板1は、板厚0.6mm、溝深さは30nm、ランド・グループ幅の比は55/45、連続溝でトラックピッチは、0.74μmである。初期化は、2段階で行った。すなわち、初期化装置を用い、パワー76mWで半径外周方向に5μm/回転の速度で移動させ、第一段階の初期化を終了し

た後、評価標を使いグループ部分に14mWの連続光を1回照射することによって行った。線速度3.5m/sから6m/sの範囲でダイレクト・オーバーライト可能であった。次に、図3に示す記録ストラテジでTf=0.5T、T1=0.3T、T2=0.7T、Tc=0.6Tに変更して評価を行った。線速度3.5m/sでP1=13.5mW、P2=7mW、P3=0.5mW、P4=0.5mWで8-16変調ランダムパターンを記録し、再生信号の振幅の中心でスライスしてクロック・トゥー・データ・ジャッタclock to data jitter及び変調度を測定した。100回オーバーライト後のマーク始端ジッタ(LE)は、10.7%、マーク終端ジッタ(TE)は、10.4%であった。200回オーバーライト後のマーク始端ジッタ(LE)は、11.0%、マーク終端ジッタ(TE)は、10.4%、1万回オーバーライト後のマーク始端ジッタ(LE)は、11.7%、マーク終端ジッタ(TE)は、11.4%であった。良好な繰り返し性能を示した。また、変調度はイニシャル記録から1万回オーバーライト後まで0.72~0.73の高い値で維持された。

【0043】上述した構成によって、本発明の光記録媒体の実施例1は、以下の効果が得られた。(1)高感度で変調度が高く、かつジッタが低い。(2)多数回の記録消去を繰り返しても、動作が安定しており、特性の劣化、欠陥の発生がほとんどない。(3)スパッタ法により容易に作製できる。(4)DVD-RAM以上の高密度記録ができる。

【0044】【実施例2】本発明の光情報記録媒体の実施例2の構成は、上述した実施例1の構成における基板の一方の面に膜厚が1~20nmのAg合金層を形成したものに等しい光学的情報記録媒体である。このAg合金層以外の構成は実施例1と同様であるので、同一構成部分には同一符号を付し、その説明を省略する。

【0045】即ち、本発明の光記録媒体の実施例2の代表的な層構成は、(ア)透明基板/Ag合金層/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層の積層体あるいは、(イ)透明基板/Ag合金層/第1誘電体層/記録層/第2誘電体層/反射層の積層体からなる(ここでレーザ光は基板下面側から入射する)図2参照。図2は本発明の光記録媒体の実施例2の断面構造を説明するための図である。本発明の光記録媒体の具体的な実施例である光ディスクDは、図2に示すように、基板1上に、Ag合金層7、第1誘電体層2、記録層3、第2誘電体層4、反射層5、保護層6が順次積層されてなるものである。

【0046】このAg合金層7の具体的な組成としては、Agを90原子%以上とし、残りの組成をCr、Au、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で10原子%以下1原子%以上としたものが望ましい。Ag合金膜は光学的な相互作用によって、記録部分(非晶質)と未記録部分(結晶質)の反射率差を実

効的に大きくするエンハンス効果を有し、変調度の向上に大きく寄与する。また、最適な光学設計を施せば、記録部分(非晶質)と未記録部分(結晶質)の反射光の位相関係を逆にすることによって、初期の反射率を高められ変調度の向上に大きく寄与することが可能となる。

【0047】実施例2の反射層(反射層4)の材質としては、上述した実施例1の合金の例として、AlにSi、Mg、Cu、Pd、Ti、Cr、Hf、Ta、Nb、Mn、Pd、Zrなどの少なくとも1種の元素を合計で5原子%以下、1原子%以上えたもの、あるいは、AuにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で20原子%以下1原子%以上えたもの、あるいは、AgにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で7原子%以下1原子%以上えたものなどがある。とりわけ、耐腐食性が良好でかつ繰り返し性能がのびることから、反射層を添加元素を合計で0.5原子%以上3原子%未満含む、Al-Cr合金、Al-Ti合金、Al-Ta合金、Al-Zr合金、Al-Ti-Cr合金、Al-Si-Mn合金のいずれかのAlを主成分とする合金、あるいは、添加元素を合計で3原子%以上6原子%未満含むAg-Pd-Cu合金で構成することが好ましい。また、反射層の厚さとしては、おおむね10nm以上400nm以下である。

【0048】次に、実施例2のさらなる具体例につき、【具体例1】~【具体例3】について説明するが、本発明はこの具体例に限定されるものではない。この具体例では、波長635nmのレーザダイオード、NA=0.60の光学レンズを搭載したバルステック社製光ディスクドライブテスト(DDU1000)を用いて記録(1ビーム・オーバーライト)を行った。再生光パワーPrは1.0mWで線速によらず一定とした。

【0049】【具体例1】上述した実施例1の【具体例1】と同様に基板1を毎分60回転で遊星回転させながら、スパッタ法により、Ag合金層7、第1誘電体層2、記録層3、第2誘電体層4、反射層5の順に真空成膜を行った。まず、真空チャンバー内を 6×10^{-5} Paまで排気した後、 1.6×10^{-1} PaのArガスを導入した。Ag_{0.95}(PdCu)_{0.05}の合金ターゲット(直径2インチ、厚さ3mm)で基板1上に膜厚10nmを直流電源でスパッタしてAg合金層7を形成した。続いてSiO₂を20mol%添加したZnSを高周波マグネットロンスパッタ法により基板1上に膜厚100nmの第1誘電体層2を形成した。続いて、Cu、Al、Te、Sb、Crからなる5元素單一ターゲット(直径2インチ、厚さ3mm)を用いて直流電源でスパッタして記録層3を形成した。組成Cu_{0.15}Al_{0.12}Te_{0.21}Sb_{0.52}Cr_{0.003}の膜厚18nmの記録層3を形成した。組成分析は同様の記録層3を別に100nmの厚さでシリコン基板上に形成し、これをICP発光分析法に

より分析した。さらに第1誘電体層2と同様の材質の第2誘電体層4を20nm形成し、この上にAl, Crからなる2元素單一ターゲットを直流スパッタ法にて、組成Al_{0.97}Cr_{0.03}の厚さ150nmの反射層5を形成した。この光ディスクDを真空容器より取り出した後、この反射層5上にアクリル系紫外線硬化樹脂（住友化学製XR11）をスピンドルコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚10μmの樹脂層である保護層6を形成し本発明の光記録媒体を得た。

【0050】さらに、スクリーン印刷法を用いて遮断性紫外線硬化樹脂を保護層3上に塗布し、同様に形成した光ディスクDを貼り合わせ加圧して両面ディスクを作製した。こうして作製した光ディスクDにレーザ光やフラッシュランプ等を照射して、記録層3を結晶化温度以上に加熱し初期化処理を行う。実用的には、特開平7-282475号公報に記載されているような初期化装置を用いる。スピンドルに光ディスクDを装着した後、大出力のレーザ光を照射して記録層3を加熱して高反射率の状態に変化させる。光ディスクDに照射されるレーザ光はトラック幅よりも大きなビーム径を有し、好ましくは半径方向に長く、光ディスクDを回転しながら複数のトラックを同時に初期化する。具体的には初期化レーザの*

書き換え回数(回)	平均ジャタ(%)	I 14 (mV)	I 14/I 14H
イニシャル	10.0	960	0.73
200	10.3	962	0.73
1000	10.4	961	0.73
10000	11.7	957	0.72
50000	12.1	957	0.72
100000	12.2	955	0.71
160000	12.9	950	0.70
200000	12.9	945	0.70

【0053】ジャタは、記録マーク始端(LE)と終端(TE)の二乗平均である。初期化が適切でなかったため、イニシャルのジャタが測定できなかったが、1000回書き換えた後は、出力も一定値を示し、記録層3の物質移動による出力の低下は認められない。ジャタと出力ともに20万回にわたって劣化がなかった。さらに、イニシャルにおいて高い変調度が得られ、繰り返しダイレクト・オーバー・ライト後も変調度の減少は極めて少なく、高い値が持続されている。本発明の光記録媒体が、良好な繰返記録耐久性と高い変調度を有していることが明らかになった。

【0054】【具体例2】記録層3の組成をCu_{0.10}Al_{0.07}Te_{0.22}SB_{0.61}Cr_{0.002}とし、膜厚構成をAg合金層7を8nm、第1誘電体層2を110nm、第2誘電体層4を20nm、反射層5を150nmにして、記録層3の膜厚を変化させた以外は、前記した【具体例1】と同様にしてダイレクト・オーバーライト性能を調べた。線速度6m/sでは記録層の膜厚dが24~27の範囲でダイレクト・オーバーライト可能であつ

*波長は、830nm、照射ビームの形状は、トラック方向が2μmで半径方向が20μmの幅の広い形をしている。光ディスクDを線速度2m/sで回転させ、半径22.0mmから初期化を開始した。初期化レーザ光は、パワー76mWで半径外周方向に5μm/回転の速度で移動させ、半径58.0mmで初期化を終了した。

【0051】基板1側から相変化記録層3の案内溝であるグループ部に記録を行った。グループは、レーザ光の入射方向からみて凸状になっている。記録の条件は、D10 VD-RAMの規格にあるストラテジを使い、ピークパワー9.0mW、消去パワー3.5mW、クリーニングパワー1.0mWである。再生信号のクロック・トゥーデータ・ジャッタと最長信号である14Tの再生振幅I14を測定した。また、変調度は最長信号である14Tの再生信号振幅の最大値をI14Hとすると、I14/I14Hで表される。記録層3の物質が移動して膜厚が薄くなったり、不純物の拡散混入によりI14信号が減少することが知られている。繰り返しダイレクト・オーバーライトを行った時の結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

※た。線速度3.5m/s、クロック周波数を14.6MHzに下げたところ、記録層3の膜厚Xが15~30nmの範囲でダイレクト・オーバーライト可能であった。

【0055】【具体例3】記録層3の組成をCu_{0.05}Al_{0.05}Te_{0.30}SB_{0.60}Cr_{0.002}とし、膜厚構成をAg合金層7を9nm、第1誘電体層2を200nm、記録層3を22nm、第2誘電体層4を10nm、反射層5を300nmにした以外は、前記した【具体例1】と同様にしてダイレクト・オーバーライト性能を調べた。

使用した基板1は、板厚0.6mm、溝深さは30nm、ランド・グループ幅の比は55/45、連続溝でトラックピッチは、0.74μmである。初期化は、2段階で行った。すなわち、初期化装置を用い、パワー76mWで半径外周方向に5μm/回転の速度で移動させ、第一段階の初期化を終了した後、評価機を使いグループ部分に14mWの連続光を1回照射することによって行った。線速度3.5m/sから6m/sの範囲でダイレクト・オーバーライト可能であった。次に、図3に示した記録ストラテジでTf=0.5T、T1=0.3T、

$T_2 = 0.7 T$ 、 $T_c = 0.6 T$ に変更して評価を行つた。線速度3.5m/sで $P_1 = 13.5 \text{mW}$ 、 $P_2 = 7 \text{mW}$ 、 $P_3 = 0.5 \text{mW}$ 、 $P_4 = 0.5 \text{mW}$ で8-16変調ランダムパターンを記録し、再生信号の振幅の中心でスライスしてクロック・トゥー・データ・ジッタclock to data jitter及び変調度を測定した。100回オーバーライト後のマーク始端ジッタ(LE)は、10.7%、マーク終端ジッタ(TE)は、10.4%であった。200回オーバーライト後のマーク始端ジッタ(LE)は、11.0%、マーク終端ジッタ(TE)は、10.4%、1万回オーバーライト後のマーク始端ジッタ(LE)は、11.7%、マーク終端ジッタ(TE)は、11.4%であった。良好な繰り返し性能を示した。また、変調度はイニシャル記録から1万回オーバーライト後まで0.72~0.73の高い値で維持された。クロスイレーズも認められなかった。

【0056】上述した構成によって、本発明の光記録媒体の実施例2の効果は、前述した実施例1の効果に加えて、Ag合金層を有したから、光学的な相互作用によって、記録部分(非晶質)と未記録部分(結晶質)の反射率差を実効的に大きくするエンハンス効果を有し、変調度の向上に大きく寄与するため、再生時のジッタをさらに大きく低減する効果があることである。

【0057】

【発明の効果】上述した構成を有する本発明の光記録媒体は、多数回の記録消去を繰り返しても、記録消去動作が安定しており、特性の劣化、欠陥の発生がほとんどな

い良好な繰り返し記録特性が得られる。具体的には、次の効果を有している。(1)高密度で変調度が高く、かつジッタが低い。とくに、Ag合金層を有する場合には、光学的な相互作用によって、記録部分(非晶質)と未記録部分(結晶質)の反射率差を実効的に大きくするエンハンス効果を有し、変調度の向上に大きく寄与するため、再生時のジッタをさらに大きく低減する効果がある。(2)多数回の記録消去を繰り返しても、動作が安定しており、特性の劣化、欠陥の発生がほとんどない。(3)スパッタ法により容易に作製できる。(4)DV-D-RAM以上の高密度記録ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の実施例1の断面構造を説明するための図である。

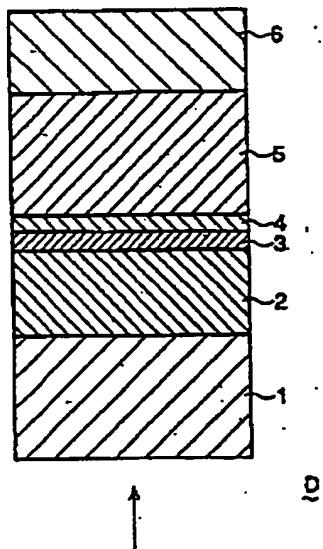
【図2】記録レーザパルスの分割パルスパターンを説明するための図である。

【図3】本発明の光記録媒体の実施例2の断面構造を説明するための図である。

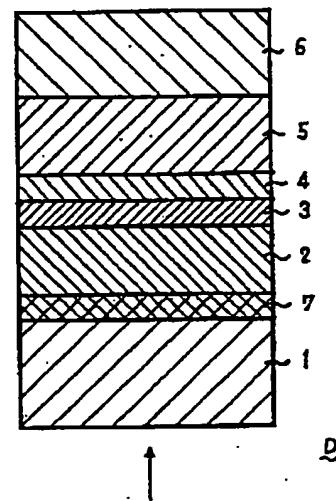
【符号の説明】

- 20 1 基板
- 2 第1誘電体層
- 3 記録層
- 4 第2誘電体層
- 5 反射層
- 6 保護層
- 7 Ag合金層
- D 光ディスク

【図1】



【図3】



R,

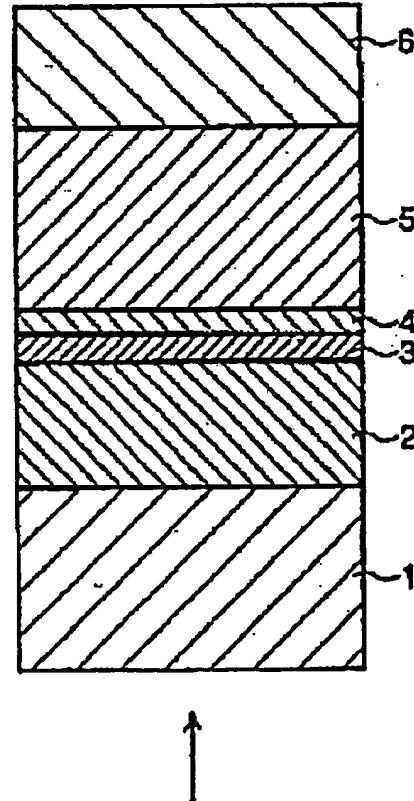
OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM**Publication number:** JP2000190637**Publication date:** 2000-07-11**Inventor:** NAKAMURA ITSURO; OSHIMA KATSUNORI; AKUTSU OSAMU; OISHI KENJI; KURODA JUNJI**Applicant:** VICTOR COMPANY OF JAPAN**Classification:**

- **international:** G11B7/243; B41M5/26; C03C4/00; C22C12/00; G11B7/24; G11B7/24; B41M5/26; C03C4/00; C22C12/00; (IPC1-7): B41M5/26; C03C4/00; C22C12/00; G11B7/24

- **european:**

Application number: JP19980372485 19981228**Priority number(s):** JP19980372485 19981228**Report a data error here****Abstract of JP2000190637**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical information recording medium having a constitution, by which a recording-erasing action is stable even after a large number of times of record-erasure, and favorable repeated recording characteristics scarcely having the deterioration of the characteristics or the development of defects is obtained. **SOLUTION:** This medium is formed by laminating a first dielectric layer 2, a recording layer 3, a second dielectric layer 4 and a reflecting layer 5 onto a board 1 in the order named. By the irradiation of light, the arrangement of atoms constituting the recording layer 3 is changed, resulting in recording and erasing the information in an optical information recording medium. The recording layer 3 includes Cu, Al, Te, Sb and M, which is at least one element selected from the group consisting of Ag, Au, Co, Ni, Ti, V, Mo, Mn, Pt, Si, Cd, Zn, Nb, Fe, Pb, Ta, Hf, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, In, W and Zr.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
 - LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.